

油页岩提硅渣铝溶出实验研究

申巧蕊, 李金洪, 钱婷婷, 张 奇, 张宏耀

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对提取氧化硅后的油页岩灰渣, 对改良碱石灰烧结法提取氧化铝过程中的铝溶出进行了实验研究, 主要探讨了烧结温度、烧结时间、碱铝比及钙硅比对烧结熟料中的物相特点及铝溶出率的影响。运用 X 射线粉末衍射 (XRD) 对烧结熟料进行的物相分析结果显示, 主要物相为铝酸钠 (NaAlO_2) 和硅酸钙钠 ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$)。烧结实验结果表明, 当烧结温度为 $1\ 150^\circ\text{C}$, 保温时间为 1.5 h, 碱铝比为 1.0, 钙硅比为 1.0 时, 烧结熟料中氧化铝的标准溶出率可达 94%。

关键词: 油页岩, 改良碱石灰烧结法, 提硅渣, 铝溶出

中图分类号: P579; P618.12

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0889-04

The dissolution of alumina from desilication oil shale slag

SHEN Qiao-ru, LI Jin-hong, QIAN Ting-ting, ZHANG Qi and ZHANG Hong-yao
(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The study adopting the improved soda lime sintering process was focused on the process of aluminum dissolution, with the desilication oil shale ash used as the raw material. This paper mainly deals with the influence of sintering temperature, sintering time, alkali aluminum ratio and calcium silicon ratio on the phase characteristics and the aluminum dissolution rate. The results show that the alumina extraction rate could be up to above 94% under the conditions of sintering temperature $1\ 150^\circ\text{C}$, sintering time 1.5 h, and ratio of raw feed rate $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$.

Key words: oil shale; improved soda lime sintering process; desilication slag; aluminum dissolution

油页岩又称油母页岩, 是一种高矿物质含量的固体可燃有机沉积岩。我国油页岩资源查明储量 500.49 亿吨, 仅次于美国、巴西、俄罗斯, 居世界第 4 位(闫澈等, 2000; 游君君等, 2004; 刘招君等, 2006), 主要分布在吉林桦甸、广东茂名、辽宁抚顺等地。

目前油页岩的主要利用方式为直接燃烧发电和提取页岩油。由于油页岩矿化程度高, 含油率低, 含灰量大, 无论是燃烧发电还是低温干馏, 其废渣生成率都很高。即使以油页岩的最高含油率 30% 计算, 干

馏之后也会有 70% 的残渣排放, 除了少量的挥发分之外, 大部分是固体灰渣, 其主要处置方式为堆置。

油页岩灰渣主要矿物成分为变高岭石、云母和石英等, 主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 。近年来, 国内外不少学者开展了油页岩灰渣综合利用研究, 如: 制备氧化铝(冯宗玉等, 2008; 季桂娟等, 2011; An Baichao *et al.*, 2010a, 2010b; Ji Guijuan *et al.*, 2012), 微晶玻璃(李勇等, 2008), 聚合硅酸铝铁絮凝剂(魏宏亮等, 2010), 混凝土粘结剂(Husam *et al.*, 2010), 二氧化硅气凝胶和纳米二氧化硅(Gao Guimei

收稿日期: 2013-01-12; 修订日期: 2013-06-26

基金项目: 中国地质调查项目(1212011120323)

作者简介: 申巧蕊(1989-), 女, 硕士, 岩石矿物材料学专业, E-mail: qiaoruishen@126.com。

网络出版时间: 2013-07-19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20130719.1037.001.html>

et al., 2009a, 2009b) 水泥混合材(王盘成等, 2009)等。在已报道的研究中,制备氧化铝大多采用酸浸法,用酸量大,生产中设备的腐蚀性较严重。考虑到灰渣中的铝硅含量较高,笔者进行了油页岩灰渣的综合利用技术研究,分为制取超细二氧化硅、提硅渣提取氧化铝、废渣制备轻质墙体材料 3 个环节。本文主要针对提硅渣提取氧化铝环节进行研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料主要有提硅油页岩灰渣(TGZ)、 Na_2CO_3 (AR)、 CaCO_3 (AR)、蒸馏水等。油页岩灰渣取自茂名中能电厂,化学成分分析结果见表 1。

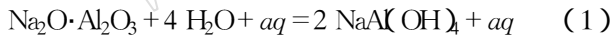
表 1 提硅渣(TGZ)的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of desilicated slag

$\omega_{\text{B}}/\%$

样品编号	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	烧失量	合计
TGZ	35.50	1.10	37.29	11.79	0.013	2.11	1.28	4.56	1.29	0.084	4.38	99.40

熟料溶出是使烧结熟料中的 Al_2O_3 尽可能进入溶液,而与溶出渣中的 SiO_2 实现硅铝分离。熟料中的铝酸钠易溶于水和稀碱溶液。在 85°C 下,磨细的熟料中的铝酸钠在 3~5 min 内便能完全溶解出来,以 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 的形式进入溶液,化学反应方程式如下(aq 表示水溶液):



将提硅渣与 NaCO_3 和 CaCO_3 按照实验配比混合均匀并在一定的温度下进行烧结。用 100 mL 溶出用液和 20 mL 水在 85°C 下,将 120 目筛下的熟料 8.0 g(即液固比为 15)溶出 15 min,然后过滤分离残渣,并在漏斗中用沸水 25 mL 将残渣淋洗 8 次。烧结熟料溶出渣酸化后用聚环氧乙烷一次脱水法进行脱硅,滤液测定 Al_2O_3 、 CaO 的含量。标准溶出率的计算方法如下:

$$\eta = [1 - (A_{\text{渣}}/A_{\text{熟}}) \times (C_{\text{熟}}/C_{\text{渣}})] \times 100 \quad (2)$$

式中 η 为氧化铝的溶出率(%), $A_{\text{熟}}$ 、 $C_{\text{熟}}$ 分别为烧结熟料中 Al_2O_3 、 CaO 的含量, $A_{\text{渣}}$ 、 $C_{\text{渣}}$ 分别为溶出渣中 Al_2O_3 、 CaO 的含量。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 Al_2O_3 溶出率的影响

当保温 2 h、碱铝比为 1.0、钙硅比为 1.0 时,烧

1.2 实验方法

传统碱石灰烧结法是使配料中的 Al_2O_3 成分通过烧结转变成易溶于水或者稀碱溶液的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,而 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等转变为不溶于水和稀碱溶液的 $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 等化合物,以便在熟料溶出过程中实现硅铝分离。改良碱石灰烧结法仍使提硅渣中的 Al_2O_3 成分转变成易溶于水或者稀碱溶液的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,而 SiO_2 转变为不溶于水和稀碱溶液的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 是一种不稳定的化合物,易发生水解反应生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH ,可以回收其中的碱并应用于提硅过程中。因此定义烧结配料钙硅比为 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$ (摩尔比),碱铝比为 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ (摩尔比)。

结温度与提硅油页岩渣中氧化铝溶出率的关系见图 1。由图 1 可知,当温度低于 1050°C 时,随着温度的升高氧化铝溶出率增大,温度高于 1050°C ,氧化铝的溶出率维持稳定;当温度为 1150°C 时,氧化铝溶出率最高为 94.62%。这是因为当烧结温度低时,物料反应速度较慢,在烧结时间内反应不完全,进一步升高烧结温度,虽然反应更为充分,但会产生较多的液相,使得部分熟料空隙被熔体填充,呈过烧结状态,从而使得氧化铝溶出率变化幅度不大。由图 2 可知,

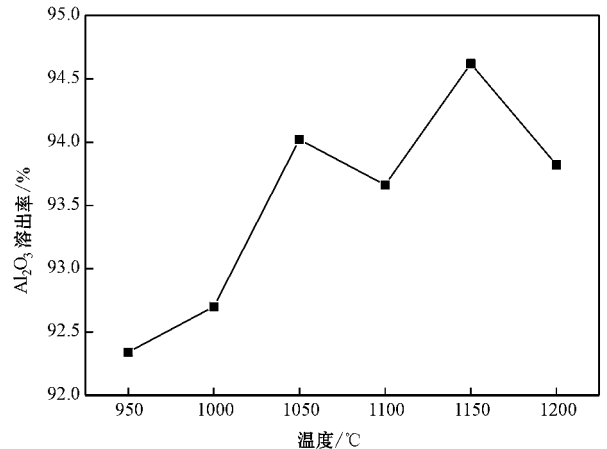


图 1 烧结温度与氧化铝标准溶出率的关系曲线图
Fig. 1 Effect of sintering temperature on the standard dissolving rate of Al_2O_3

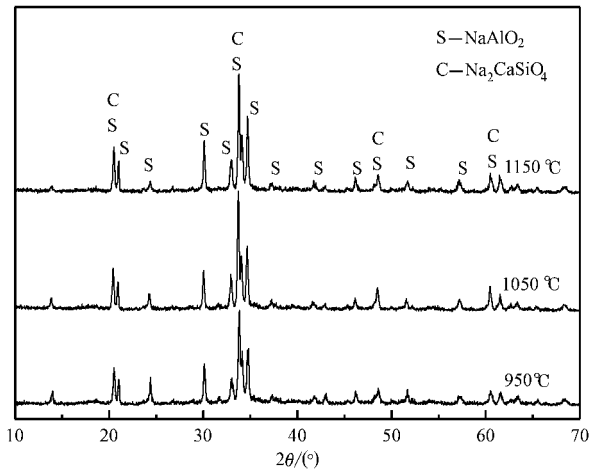


图 2 不同烧结温度下烧结熟料的 X 射线粉晶衍射图
Fig. 2 XRD pattern of clinkers sintered at different temperatures

烧结熟料中的主要物相为铝酸钠 (NaAlO_2) 和硅酸钙钠 ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$)，当烧结温度为 1150°C 时 NaAlO_2 的衍射峰最强，与该条件下氧化铝溶出率高相一致。

2.2 烧结时间对 Al_2O_3 溶出率的影响

当烧结温度为 1050°C 、碱铝比为 1.0、钙硅比为 1.0 时，烧结时间与提硅油页岩渣中氧化铝溶出率的关系见图 3。由图 3 可知，随着烧结时间的增加，氧化铝溶出率呈先增加后下降的趋势；当烧结时间为 1.5 h 时，氧化铝溶出率最高。这是由于烧结时间短时，反应不完全，含铝化合物不能完全转化为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，烧结时间过长，熟料过烧结，从而降低了氧化铝溶出率。

2.3 碱铝比对 Al_2O_3 溶出率的影响

当烧结温度为 1050°C 、保温时间 2 h、钙硅比为

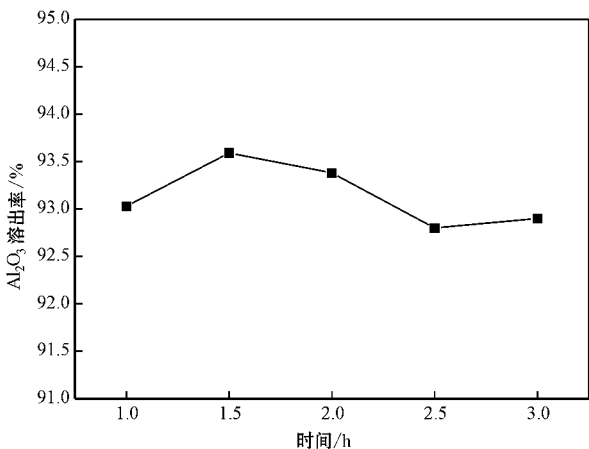


图 3 烧结时间与氧化铝标准溶出率关系曲线图
Fig. 3 Effect of sintering time on the standard dissolving rate of Al_2O_3

1.0 时，碱铝比与提硅油页岩渣中氧化铝溶出率的关系见图 4。由图 4 可知，随着碱铝比的逐步增大，烧结熟料的氧化铝溶出率呈先增加后降低的趋势，在碱铝比为 1.0 时，氧化铝溶出率最高。当碱铝比小于 1.0 时，配料中的 Na_2O 不足以将全部的 Al_2O_3 转化为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，导致部分 Al_2O_3 损失，从而使氧化铝溶出率降低；当碱铝比大于 1.0 时，溶出过程中多余的 Na_2O 会加剧 $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ 的二次反应，使铝酸钠溶液中的 Al_2O_3 含量降低，氧化铝的溶出率减小。由图 5 可知，烧结熟料中的主要物相为铝酸钠 (NaAlO_2) 和硅酸钙钠 ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$)，当碱铝比为 1.0 时，铝酸钠 (NaAlO_2) 的衍射峰最强，与该条件下氧化铝溶出率高相一致。

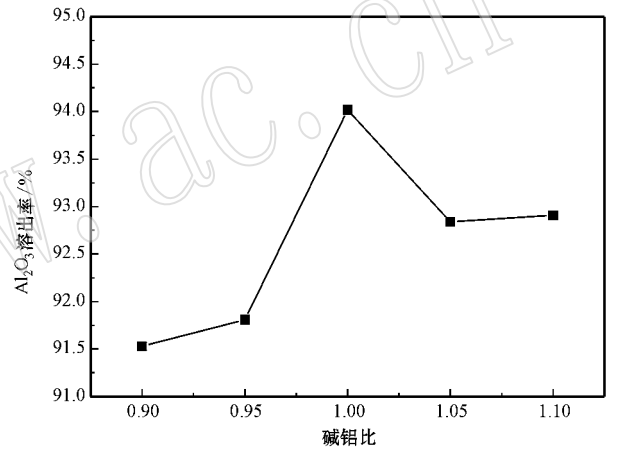


图 4 碱铝比与氧化铝标准溶出率关系曲线图
Fig. 4 Effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the standard dissolving rate of Al_2O_3

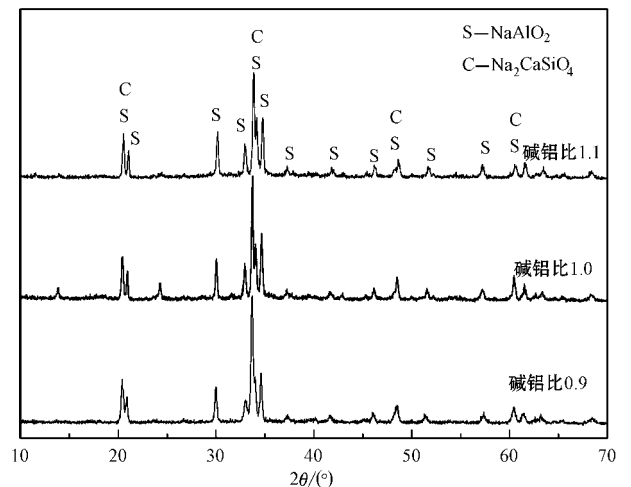


图 5 不同碱铝比条件下烧结熟料 X 射线粉晶衍射图
Fig. 5 XRD pattern of sintering clinker under different ratios of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.4 钙硅比对 Al_2O_3 溶出率的影响

当烧结温度为 1050°C 、保温 2 h、碱铝比为 1.0 时, 钙硅比与提硅油页岩渣中氧化铝溶出率的关系见图 6。由图 6 可知, 随着钙硅比的增大, 熟料中氧化铝溶出率先增加后减小, 当钙硅比为 1.0 时, 氧化铝溶出率最高。当钙硅比低于 1.0 时, CaO 的量不足, 不能使 SiO_2 完全转化为硅酸钙钠 ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$), 使得多余的 SiO_2 与 Al_2O_3 发生反应生成水合铝硅酸钠, 降低氧化铝溶出率; 当钙硅比高于 1.0 时, 多余的 CaO 在溶出时与铝酸钠溶液发生反应生成水合铝酸钙沉淀, 从而使得氧化铝溶出率减小。

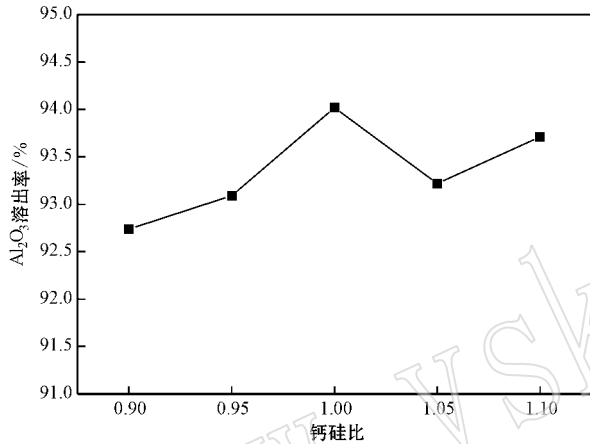


图 6 钙硅比与氧化铝标准溶出率关系曲线图

Fig. 6 Effect of CaO/SiO_2 on the standard dissolving rate of Al_2O_3

3 结论

(1) 改良碱石灰烧结法获得的熟料主要物相为铝酸钠 (NaAlO_2) 和硅酸钙钠 ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$)。

(2) 提硅油页岩渣氧化铝溶出的主要因素为烧结温度、碱铝比, 钙硅比、烧结时间次之。当烧结温度为 1150°C 、保温 1.5 h、碱铝比为 1.0、钙硅比为 1.0 时, 油页岩渣提硅渣中氧化铝溶出率可达 94%。

References

An Baichao, Ji Guijuan, Wang Wenyong, *et al.* 2010a. Azeotropic distillation-assisted preparation of nanoscale gamma-alumina powder from waste oil shale ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 157: 67~72.

An Baichao, Ji Guijuan, Wang Wenyong, *et al.* 2010b. Preparation of nano-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from oil shale ash [J]. *Energy*, 35: 45~49.

Gao Guimei, Zou Haifeng, Gan Shucai, *et al.* 2009a. Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash [J]. *Powder Technology*, 45~71.

Gao Guimei, Miao Lina, Ji Guijuan, *et al.* 2009b. Preparation and characterization of silica aerogels from oil shale ash [J]. *Materials Letters*, 30(63): 2721~2724.

Ji Guijuan, Li Mengmeng, Li Guanghuan, *et al.* 2012. Hydrothermal synthesis of hierarchical micronfl ower-like $\gamma\text{-AlOOH}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ superstructures from oil shale ash [J]. *Powder Technology*, 54~58.

Husam A, M Omer1 and M Shaker. 2010. Using oil shale ash in concrete binder [J]. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, (15): 601~608.

Feng Zongyu, Li Yong, Xue Xiangxin, *et al.* 2008. Preparation of alumina and silicate white oil shale residue [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 28(4): 53~57 (in Chinese).

Ji Guijuan, Hao Lei, Li Xiaojun, *et al.* 2011. Method for extracting nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by oil shale ash [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 89(3): 29~30 (in Chinese).

Li Yong, Feng Zongyu, Yang He, *et al.* 2008. Preparation of glass-ceramics from oil shale residue [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 29(10): 1450~1453 (in Chinese).

Liu Zhaojun, Dong Qingshui, Ye Songqing, *et al.* 2006. The situation of oil shale resources in China [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 36(6): 870~876 (in Chinese).

Wang Pancheng, Wu Guoguang, Zhao Na, *et al.* 2009. Study of oil shale ash as cement admixture [J]. *Bulletin of the Chinese ceramic society*, 28(3): 580~584 (in Chinese).

Wei Hongliang, Sun Tong and Mu Baichun. 2010. Study on preparation of polyferric aluminum silicate from oil shale ash [J]. *Journal of Liaoning Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 30(1): 37~40 (in Chinese).

Yan Che and Jiang Xiumin. 2000. China's oil shale energy research [J]. *Energy of China*, (9): 22~26 (in Chinese).

You Junjun, Ye Songqing, Liu Zhaojun, *et al.* 2004. Comprehensive development and utilization of oil shale [J]. *Global Geology*, 23(3): 261~265 (in Chinese).

附中文参考文献

冯宗玉, 李 勇, 薛向欣, 等. 2008. 利用油页岩渣制备氧化铝和白炭黑 [J]. *矿冶工程*, 28(4): 53~57.

季桂娟, 郝 磊, 李晓军, 等. 2011. 油页岩灰渣制备纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的方法研究 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 89(3): 29~30.

李 勇, 冯宗玉, 杨 合, 等. 2008. 利用油页岩渣制备微晶玻璃 [J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 29(10): 1450~1453.

刘招君, 董清水, 叶松青, 等. 2006. 中国油页岩资源现状 [J]. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 36(6): 870~876.

王盘成, 吴国光, 赵 娜, 等. 2009. 油页岩灰作水泥混合材的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 28(3): 580~584.

魏宏亮, 孙 彤, 穆柏春. 2010. 油页岩灰渣制备聚合硅酸铝铁絮凝剂的研究 [J]. *辽宁工业大学学报 (自然科学版)*, 30(1): 37~40.

闫 激, 姜秀民. 2000. 中国油页岩的能源利用研究 [J]. *中国能源*, (9): 22~26.

游君君, 叶松青, 刘招君, 等. 2004. 油页岩的综合开发与利用 [J]. *世界地质*, 23(3): 261~265.